

Japan Patent Office  
Patent Publication Gazette

Patent Publication No. 57-035214  
Date of Publication: July 28, 1982  
International Class(es): C 09 D 5/00  
3/80  
5/38  
C 08 K 3/08  
9/10  
C 08 L 33/00  
63/00  
C 09 C 1/64

(21 pages in all)

---

Title of the Invention: Powder Paints Containing Aluminum  
and Nickel

Patent Appln. No. 49-137831  
Filing Date: December 3, 1974

Patent Laying-Open No. 50-087426  
Laying-Open Date: July 14, 1975

Priority Claimed: (1) Country: U.S.A  
Filing Date: December 6, 1973  
Serial No. 422470  
(2) Country: U.S.A  
Filing Date: September 16, 1974  
Serial No. 506491

Inventor(s): Melville J. Camelon  
Rodney C. Gibeau

Applicant(s): Ford Motor Company

## ⑫特許公報(B2) 昭57-35214

⑤ Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭⑭公告 昭和57年(1982) 7月28日
C 09 D 5/00	101	6779-4J	発明の数 1
3/80			
5/38		6779-4J	
//C 08 K 3/08	CAJ		
9/10	CAJ		
C 08 L 33/00		7308-4J	
63/00		7342-4J	
C 09 C 1/64		7102-4J	

(全21頁)

1

2

⑭アルミニウムとニッケルを含有する粉体ペイント

⑮特 願 昭49-137831

⑯出 願 昭49(1974)12月3日

5

⑰公 開 昭50-87426

⑱昭50(1975)7月14日

優先権主張 ⑲1973年12月6日⑳米国(US)

⑳422470

㉑1974年9月16日㉒米国(US)

10

㉓506491

⑲発 明 者 メルビル・ジョシ・キヤメロン  
アメリカ合衆国ミシガン州ユチカ  
シプレス・コード 46500⑳発 明 者 ロドニー・クラウド・ギビユー 15  
アメリカ合衆国ミシガン州マウン  
ト・クレメシス・クリアービユー  
39249㉑出 願 人 フォード・モーター・カンパニー  
アメリカ合衆国ミシガン州ディア  
ボーン・ザ・アメリカン・ロード  
(番地なし)

20

㉒代 理 人 弁理士 浅村皓 外1名

㉓特許請求の範囲

25

1—粉末ペイントの公知の随意添加剤である触媒、  
静電防止剤、可塑剤および流れ制御剤を除いて、  
アルミニウムフレーク、非金属顔料および微粒状  
の有機フィルム形成材から本質的に構成される粉  
末ペイントにおいて、

30

A. 該非金属顔料が該粉末ペイントの0~約22  
重量%を占めること、B. 該アルミニウムフレークが該粉末ペイントの  
約0.005~約25重量%を占め、そして該微  
粒状有機フィルム形成材と混合される前にアル

35

ミニウムフレーク100重量部に対して約2~  
約200重量部の熱可塑性有機フィルム形成材  
の連続的被覆でカプセル化されていること、た  
だし、該熱可塑性有機フィルム形成材は、I. その約51~約100重量%がアクリルモ  
ノマーであり、そしてその0~約49重量%  
がモノビニル炭化水素である $\alpha$ - $\beta$ オレフィ  
ン状不飽和モノマーのポリマー、

II. ポリアミド、

III. ポリエステル、

IV. モノビニル炭化水素のホモポリマー、

V. 酢酸セルロース、および

VI. 酪酸セルロース

からなる群から選ばれる熱可塑性有機フィルム  
形成材から本質的になるものとする、C. 該粉末ペイント中にニッケル粉末が分散して  
いること、ただし、該ニッケル粉末対カプセル  
化アルミニウムフレークの重量比は、約1:4  
と約5:1との間とする、そして

D. 該微粒状有機フィルム形成材が、

I. その約51~約100重量%がアクリルモ  
ノマーであり、そして0~約49重量%がモ  
ノビニル炭化水素である $\alpha$ - $\beta$ オレフィン状  
不飽和のモノマーからなるポリマーである熱  
可塑性の微粒状フィルム形成材、およびII. 約1500~約15000の範囲内の平均  
分子量( $M_n$ )および約40°~約90℃の  
範囲内のガラス転移温度を有し、モノエチレ  
ン状不飽和カルボン酸のグリシジルエステル、  
C<sub>5</sub>~C<sub>7</sub>のモノヒドロキシアクリレート、  
C<sub>5</sub>~C<sub>7</sub>のモノヒドロキシメタクリレートお  
よび $\alpha$ - $\beta$ オレフィン状不飽和アミドからな  
る群から選ばれる構成モノマーによつて提供  
される官能基を保持するコポリマーであつて、  
該構成モノマーの少くとも50重量%以上が

3

アクリルモノマーであり、そして該構成モノマーの残りがもしあれば、その重量%がC<sub>8</sub>~C<sub>12</sub>モノビニル炭化水素で本質的に占められ、しかも自己架橋が可能であるか、またはそれに含まれる該官能基と反応可能なモノマー性もしくはポリマー性の架橋剤と組合わせて用いられるコポリマーから本質的に構成される熱硬化性の微粒状フィルム形成材である

こと、

を特徴とする粉末ペイント。

#### 発明の詳細な説明

##### 発明の要約

粒子状金属発色成分を使用する改良粉体ペイント組成物が開示され、この組成物は(a)薄い、熱可塑性有機フィルム形成材中に個々にカプセル化されたアルミニウムフレーク、(b)ニッケル粉末、および(c)粒子形態の粉体ペイント組成物の主要フィルム形成材の独特の組合せからなる。カプセル化アルミニウムフレークは制御された濃度の熱可塑性、有機フィルム形成材の溶液中にアルミニウムフレークを均質に分散させ、得られた分散体をスプレイ乾燥することによって調製される。好適な実施態様においては、粉体ペイント組成物の主要フィルム形成材もまた熱可塑性材料であり、もつとも好適な実施態様においては、粉体コーティング組成物の主要フィルム形成材と同じ組成を有する。

この出願は同じ発明の名称の下に1973年12月6日に出願された米国特許出願第422470号の一部継続出願(Continuation-In-Part)である。

粉体コーティング材料を製造する1つの基本的技術はいわゆる熔融法である。この方法は熔融状態の溶剤を含有しない原材料を通常はある形態の押出機を介して混合し、冷却し、粉碎しかつサイズ分離一分級を行なうことを含む。この方法は顔料添加とは無関係の多数の欠点を有し、顔料として金属フレークが使用されるときはさらに別の欠点を有する。混合段階で使用される高いシヤーによって金属フレークの変形が起こる。さらに、粉碎段階中に、金属フレークはさらに変形され、粒度が減少する。このような粉体から生成されたコーティングは低レベルの輝度と不良の多色外観を特徴としている。

4

粉体コーティング材料を製造する別の基本的技術は1つ以上の方法によって達成されるいわゆる溶液-調製、溶剤-分離技術である。この一般的技術は有機溶剤中でコーティング材料を調製し、ペイント固形物から溶剤を分離し、サイズ分離一分級を行なうことを含む。また、ある形態の粉砕は関連する溶剤分離法に応じて必要であることもあり必要でないこともある。

溶剤の分離は通常のスプレイ乾燥技術あるいは熱交換分離法によって行なわれ、ペイント溶液の成分は揮発性の大きい溶剤の揮発によって分離され、揮発した溶剤は揮発しなかつたペイント固形物から重力によって分離される。金属フレークは粉砕後添加できるから、溶剤分離法のいずれかを5 使用するときには、粉砕中金属フレークに対する損傷は溶液-調製、溶剤-分離技術を使用することによって避けることができる。しかしながら、粉体コーティング材料が被覆すべき基体に適用されるとき、金属フレークの分布と配向に関して問題が発生する。これは適用方法が静電スプレイ法であるのとくに真実であり、この方法は自動車および種々の他の金属製品にペイントの最終コーティングを施すのにもつとも普通に使用されるものである。このような適用においては、フレークはランダムに配向する傾向があり、低割合のフレークが基体に平行になる。正味の結果は高度の金属突起であり、金属的輝きはほとんど得られず、光沢要因は低くなる。

かくして、先行技術のプロセスにしたがつて金属顔料を添加した粉体ペイントコーティングを生成するために前記方法のいずれかが使用されるときには、液体ペイントで得られるのと同じ程度の輝度と金属外観を達成するために、液体ペイントの場合よりアルミニウム対非金属顔料比を実質的に高くしなければならない。さらに、輝度と金属外観が達成されたとしても金属フレーク突起の問題が残る。

液体ペイントにおいては、このようなペイントの静電スプレイ効率を向上するために顔料として使用されるアルミニウムフレークを部分的に被覆することが知られている。米国特許第3575900号には、溶液コーティングの樹脂をコロイド形態でアルミニウムフレークの上に沈殿する方法が開示されている。この溶液はついでそのまま使用さ

5

れあるいは別の溶液と混合して使用される。この特許権者がとくに指摘しているように、これをカプセル化と呼ぶことが便利であるかもしれないが、アルミニウム粒子が完全に包囲されることを意味するものではない。この目的のために開示された樹脂は塩化ビニルと約60〜約90重量%の塩化ビニルを含有するモノエチレン不飽和モノマーとのコポリマーである。米国特許第3532662号においてもアルミニウムフレークは部分的に被覆される。この場合のコーティングは顔料上に吸着されたメタクリル酸メチルとメタクリル酸のランダムなコポリマーによつて実施される。この方法により、固体粒子は粒子によつて吸着されるポリマーを溶解している有機溶媒からなる液体連続相中に分散され、連続相の極性をポリマーがそれに不溶になるように変性し、安定剤は、粒子表面上の吸着ポリマーと関連するようになるアンカー成分と、変性連続相によつて溶媒化されかつ粒子のまわりに安定化包囲膜を与えるペンダント連鎖状成分とを含有する化合物である。これはフィルム形成材料分散型コーティング組成物により処理粒子の「ウェットティング」("wetting")を向上すると強く主張されている。

粉体ペイントは揮発性溶剤を本質的に含有しないから通常の液体ペイントよりすぐれたある利点を有するが、液体ペイントで経験される問題とは異なつた問題も提起する。これらの差異は発色成分としてアルミニウムフレークを使用することに関連する差異を含む。たとえば、樹脂沈殿物で部分的に被覆されたフレークが液体ペイントで使用されるときには、溶液の有機溶媒と他の成分が残留し、フレークが大气その他の外部影響に直接露出されるのを防止する。さらに、粉体ペイントにおいては、アルミニウムフレークが被覆される場合には、コーティングは比較的乾燥した固体でなければならず、有機カプセル体のサイズ、重量および連続性はすべて、コーティング組成物の主要フィルム形成材である粉体で静電的にスプレーされるとき、このような粒子の分布に影響を与えるファクターである。

被覆アルミニウムフレーク、すなわち、連続した熱可塑性フィルム中に個々にカプセル化されたアルミニウムフレークは、粉体ペイントの粒子状の主要フィルム形成材と混合され、金属基体上に

6

静電的にスプレーされると、実質的な部分が基体と平行関係に配向するようになる。これはフレーク突起を実質的に低減しあるいは解消する。しかしながら、不幸にして、これらの被覆フレークはキュアされたコーティングの外表面付近で基体平行配向をとる傾向が残る。これは2つの望ましくない結果を生じ得る。これらの第一のものは、金属フレークが非金属発色成分で通常着色されたフィルムの種々な深さを通して見られる、コーティング中の金属的深さの不十分な外観である。第二のものは、表面付近の、基体平行フレークの濃度が高すぎると、非金属発色成分を支配する望ましくない「銀白」効果である。

この発明により、キュアされたコーティングの外表面付近にかつそれに平行に過量のアルミニウムフレークが存在することに起因する多色仕上げにおける「銀白」効果の支配が避けられ、多色あるいは単色仕上げにおける金属発色成分の深さ変化が達成される。すなわち、この発明では、粉体コーティング組成物中に(1)熱可塑性、有機フィルム形成材の薄い、連続したコーティング中にカプセル化されたアルミニウムおよび(2)ニッケル粉末が添加される。

これらの金属顔料は多色仕上げにもつともしばしば使用されるから、粉体コーティング組成物は通常少なくとも1つの非金属発色成分を含有する。「非金属発色成分」は粒子状の顔料、染料あるいはティント(tint)であり、有機物、たとえば、カーボンブラックあるいは無機物、たとえば、金属塩である。

金属発色成分を与えるために粉体ペイントに入れられるアルミニウムフレークはここでは薄い、連続した、熱可塑性有機コーティング中にカプセル化され、このコーティングを通してアルミニウム粒子は人の目に見える。このコーティングは好適には透明であるが、半透明でもよい。ここで使用される用語「実質的に透明な」は、透明あるいは半透明でありあるいは部分的に透明でありかつ部分的に半透明である材料を意味する。

第二の金属発色成分として使用されるニッケル粉末はカプセル化する必要はない。粒子状顔料として使用するのに適したニッケル粉末は種々の供給源から入手できる。好適には、この粉末は400メッシュユスクリン、好適には325メッシュ

7

シユスクリーンを通過するサイズあるいはそれより細かいサイズのものである。ニッケル粉末は普通フレークの形態になっている。

この発明により、全金属発色成分はアルミニウムフレークのみが使用される場合と量的に同一でありうるが、粒子が全アルミニウム着色に量的に等しいときにはアルミニウムとニッケルの密度の差によつて重量差が生ずる。この発明により約1:4〜約5:1のニッケル対被覆アルミニウム比が使用される。好適な範囲は約1.5:1〜約2.5:1である。

この発明により、カプセル化アルミニウムフレークとニッケル粉末は主要フィルム形成材が粒子状になつた後にコーティング材料の残部と混合される。すなわち、冷間配合される。カプセル化フレークはニッケル粉末の前、後あるいはそれと同時に混合される。非金属発色成分は被覆アルミニウムフレークおよび/またはニッケル粉末の添加前、後あるいは添加時にフィルム形成粉体と混合される。好適実施態様では、非金属発色成分は金属発色成分、すなわち、被覆アルミニウムフレークとニッケル粉末の前に添加される。

アルミニウム発色成分はもつともしばしばアルミニウムペーストの形態になっている。この発明の記載の不必要な複雑化を避けるために、このようなアルミニウムフレークがこの発明を説明するために使用される。しかしながら、この方法は粉体コーティング材料中の発色成分として使用される任意の粒子状アルミニウムに適用できることを理解すべきである。これはアルミニウムのみのアルミニウム粒子、アルミニウム被覆有機物粒子、露出金属エッジを有するポリマーにはさまれた金属粒子を含む。

この発明にしたがつて金属粒子を被覆するのに使用されるフィルム形成材は粉体コーティング材料の主要フィルム形成材と同一でありあるいは異なっている。金属粒子を被覆するのに使用されるフィルム形成材はスプレイ乾燥に使用される揮発性溶剤に可溶な有機、熱可塑性フィルム形成剤である。

アルミニウムフレークを被覆する好適な方法は、好適にはアルミニウムペーストの形態のフレークを小量の熱可塑性有機フィルム形成材とスプレイ乾燥に適したフィルム形成材の溶剤中に分散させ

8

ることである。分散体はついで通常のスプレイ乾燥技術によつてスプレイ乾燥される。フィルム形成材の量は金属フレークの量に対して小さいから、正味の結果はフィルム形成材の比較的薄い、連続したコーティングで被覆された金属フレークであり、フィルム形成材の比較的大きい粒子中に埋没された金属フレークとは異なっている。

さらに詳述すれば、第一に、アルミニウムフレークの実際の重量を基準にした約2〜約200重量%の熱硬化性フィルム形成材、すなわち、アルミニウムフレーク100重量部当り約2〜約200重量部の熱硬化性フィルム形成材中にアルミニウムフレークを分散させる。このようなフレークのコーティングが比較的軽量である一実施態様においては、アルミニウムフレークは、アルミニウムフレークの実際の重量を基準にした約2〜約30重量%の熱硬化性フィルム形成材、すなわち、アルミニウムフレーク100重量部当り約2〜約30重量部の熱硬化性フィルム形成材中に分散される。ほとんどの場合に、アルミニウムフレーク100重量部当り10〜200、好適には約30〜約70重量部の熱硬化性フィルム形成材を使用することが有利である。異なつた密度の金属粒子が使用されるときには、同一表面積のアルミニウムフレークの重量を使用して金属粒子を被覆するのに使用するフィルム形成材の量を決定することができる。2重量%以下のフィルム形成材が使用されるときには、金属フレークの完全なカプセル化は得られない。約30重量%以上のフィルム形成材が使用されるときには、スプレイ乾燥作業をコントロールして、1個より多い金属フレークを含有する過量の球状粒子の形成をできるだけ少なくするように注意しなければならない。上記の30〜70範囲では全面被覆の可能性が高い。

このような球状粒子はフィル分けによつて他の被覆アルミニウムフレークから除去できる。キュアされたコーティング中に大きな多フレーク粒子が含まれると外観が不規則になる。粉体ペイントの主要フィルム形成材が液体状態にあるときに非被覆アルミニウムフレークを前者と混合し、ついで溶剤を除去する場合にも同様な結果が得られる。

アルミニウムペーストは通常約60〜約70重量%のアルミニウムフレークと、それより少ない量の、通常は約30〜約40重量%の潤滑剤とし

ての役をする液体炭化水素溶剤、たとえば、ミネラルスピリットとを混合したものである。アルミニウムフレークを生成するミリング作業中に少量の他の潤滑剤、たとえば、ステアリン酸を添加してもよい。Everett J. Hall は、フレークが液体炭化水素でウェットになつている間に、回転ミル内の研磨されたスチールボールでアルミニウムを微細なフレークにビートする方法の創始者と認められている。米国特許第1569484号

(1926)を見られたい。ペイントに使用するアルミニウムペースト、その製造、フレークのサイズ、テストなどに関する詳細な記載は、米国ニューヨーク州ニューヨーク、430パーク・アベニュー、Reinhold Publishing Corporation 出版、Library of Congress Catalog Card Number 55-6623、J.D. Edwards および I. Wray 著 Aluminum Paint and Powder 第3版(1955)に見出される。

アルミニウムフレークを被覆するのに使用される熱可塑性フィルム形成材は粉体コーティング組成物の主要フィルム形成材と同一でありあるいは異なっている。主要フィルム形成材が熱可塑性であるときには、アルミニウムフレークを被覆するのに主要フィルム形成材と同じ組成のフィルム形成材を使用することが好ましい。

本発明者に知られている最良のアクリル、熱可塑性、粉体コーティングは $\alpha$ - $\beta$ オレフィン不飽和モノマのコポリマーである。これらはアクリルモノマーのみであるいはそれを主成分として、すなわち、51重量%以上のアクリルモノマーで構成され、残部は $C_8$ - $C_{12}$ モノビニル炭化水素、たとえば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ メチルスチレン、第三ブチルスチレンで構成される。これらの実施態様のいずれかで使用されるアクリル酸塩およびメタクリル酸塩は好適には $C_1$ - $C_8$ 一価アルコールとアクリル酸あるいはメタクリル酸あるいはアクリル酸とメタクリル酸の混合物とのエステルである。1つのこのようなコポリマーは約76~約81モル%のメタクリル酸メチル、1~3モル%のアクリル酸あるいはメタクリル酸あるいはアクリル酸とメタクリル酸の混合物、および16~23モル%のメタクリル酸ブチルを含有する。

主要フィルム形成材として使用するのに好適な1つの熱可塑性フィルム形成材は、30000~

80000の範囲の分子量( $\bar{M}_n$ )と60~110℃の範囲のガラス転移温度を有するコポリマーであり、その例としては、1971年8月16日に出願された米国特許出願第172227号に開示された熱可塑性アクリル粉体コーティング組成物がある。これらのペイントと共に使用するアルミニウムフレークと被覆するのに理想的なものは、これより分子量の低い同一組成のコポリマー混合物である。

この発明にしたがつてアルミニウムフレークを被覆するのに使用する熱可塑性フィルム形成材が選択されるときには、このような材料は主要フィルム形成材として選択すべき主要フィルム形成材と作業上融和性を有するものであるべきである。

また溶液被覆およびスプレー乾燥段階を実施するのに使用される揮発性溶剤は、コーティング材料の溶解力およびスプレー乾燥における有効性の観点から選択される。この概念から出発すると、与えられたフレーク被覆あるいは与えられた主要フィルム形成材の詳細は、もちろん、ペイント製造技術の当業者の範囲内にある。以上の点に留意すれば、アルミニウムフレークをカプセル化するのに使用できる他の熱可塑性フィルム形成材には、例として、次のものがある。(1)アクリルホモポリ

マー、たとえば、ポリ(メタクリル酸メチル)、ポリ(アクリロニトリル)、ポリ(メタクリル酸エチル)、ポリ(アクリル酸メチル)、(2)アクリルコポリマー、たとえば、エチル-メチルアクリル酸塩コポリマー、エチレン-エチルアクリル酸塩コポリマー、エチレン-エチルメタクリル酸塩コポリマー、(3)ビニル炭素水素-アクリルコポリマー、たとえば、スチレン-メタクリル酸メチルコポリマー、スチレン-アクリル酸メチルコポリマー、スチレン-アクリル酸エチルコポリマー、

(4)ビニル炭化水素モノポリマー、たとえば、ポリスチレン、(5)エチレンアリルコポリマー、たとえば、エチレン-アリルアルコールコポリマー、エチレン-酢酸アリルコポリマー、エチレン-アリルベンゼンコポリマー、(6)セルロース誘導体、たとえば、アセチルセルロース、ブチルセルロース、プロピオニルセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルセルロース、(7)ポリエステル、(8)ポリアミド、たとえば、ポリヘキサメチレンアジビ

11

カプロラクタム、(9)ポリ(ビニルブチラール)、  
(10)ポリ(ビニルアルコール)、(11)ポリ(ビニルア  
セタール)、(12)エチレンビニルアセテートコポリ  
マー、(13)エチレン-ビニルアルコールコポリマー。  
熱可塑性粉体コーティング組成物、それらの調製  
および使用は米国特許第3532530号に開示  
されている。

熱可塑性材被覆アルミニウムフレックが配合さ  
れるペイントの主要フィルム形成材は熱硬化性フ  
ィルム形成材であつてもよい。この目的の好適な  
フィルム形成材には次の熱硬化性コポリマー系が  
ある。(a)モノビニルモノマーのエポキシ官能性コ  
ポリマーとその架橋剤として $C_4-C_{20}$ 、飽和、  
直鎖状、脂肪族、シカルボン酸架橋剤—たとえば、  
1971年8月16日出願された米国特許出願第  
172236号に記載；(b)モノビニルモノマー  
のエポキシ官能性コポリマーとその架橋剤として、  
約90~98当量%の $C_4-C_{20}$ 、飽和、直鎖状、  
脂肪族シカルボン酸と、約10~約2当量%の  
 $C_{10}-C_{22}$ 、飽和、直鎖状、脂肪族モノカルボン  
酸との混合物—たとえば、米国特許第3730930  
号に記載；(c)モノビニルモノマーのエポキシ官能  
性コポリマーとその架橋剤として約110~約  
550の範囲の分子量を有するジブエノール—た  
とえば、1971年8月16日出願された米国  
特許出願第172228号に記載；(d)モノビニル  
モノマーのエポキシ官能性コポリマーとその架橋  
剤としてカルボキシル末端基を有するポリマー—た  
とえば、1971年8月16日出願された米国  
特許出願第172229号に記載；(e)モノビニル  
モノマーのエポキシ官能性コポリマーとその架橋  
剤としてフェノールヒドロキシル末端基を有するポ  
リマー—たとえば、1971年8月16日出願  
された米国特許出願第172225号に記載；(f)  
エチレン不飽和モノマーのエポキシ官能性、カル  
ボキシル官能性、自己架橋性コポリマー—たとえば、  
1971年8月16日出願された米国特許出願  
第172238号に記載；(g)モノエチレン不飽和  
モノマーのヒドロキシル官能性、カルボキシル官能性  
コポリマー—たとえば、1971年8月16日出  
願された米国特許出願第172237号に記載；  
(h)モノビニルモノマーのエポキシ官能性コポリ  
マーとその架橋剤としてシカルボン酸無水物—たと  
えば、1971年8月16日出願された米国特

12

許出願第172224号に記載；(i)モノエチレン  
不飽和モノマーのヒドロキシル官能性コポリマーと  
その架橋剤としてシカルボン酸、メラミンおよび  
酸無水物から選択された化合物—たとえば、  
1971年8月16日出願された米国特許出願  
第172223号に記載；(j)モノビニルモノマー  
のエポキシ官能性コポリマーとその架橋剤として  
第三窒素原子を含む化合物—たとえば、1971  
年8月16日出願された米国特許出願第  
172222号に記載；(k) $\alpha-\beta$ 不飽和カルボン  
酸とエチレン不飽和化合物のコポリマーとその架  
橋剤として1分子当り2個以上のエポキシ基を有  
するエポキシ樹脂—たとえば、1971年8月  
16日出願された米国特許出願第172226  
号に記載；(l)オレフィン不飽和モノマーの自己架  
橋性、エポキシ官能性、酸無水物官能性コポリマ  
ー—たとえば、1971年8月16日出願され  
た米国特許出願第172235号に記載；(m)モノ  
ビニルモノマーのエポキシ官能性コポリマーとそ  
の架橋剤としてカルボキシル末端基を有するポリ  
マー、たとえば、カルボキシル末端基を有するポリ  
エステル—たとえば、1972年2月4日出願  
された米国特許出願第223746号に記載；(n)  
ビニルモノマーのエポキシ官能性コポリマーとそ  
の架橋剤としてシカルボン酸—たとえば、1972  
年2月22日出願された米国特許出願第  
228262号に記載；(o)モノビニルモノマーの  
エポキシ官能性、ヒドロキシル官能性コポリマーと  
その架橋剤として $C_4-C_{20}$ 、飽和、直鎖状、脂  
肪族シカルボン酸—たとえば、1973年9月6  
日出願された米国特許出願第294874号に  
記載；(p)随意的なヒドロキシルおよび/またはアミ  
ド官能性を有するモノビニルモノマーのエポキシ  
官能性コポリマーとその架橋剤として、(1) $C_4-C_{20}$ 、飽和、直鎖状、脂肪族シカルボン酸および  
(2)ポリ酸無水物—たとえば、1973年9月6日  
に出願された米国特許出願第344881号に記  
載；(q)モノビニルモノマーのエポキシ官能性、ア  
ミド官能性コポリマーとその架橋剤としてシカル  
ボン酸無水物—たとえば、1973年9月6日に出  
願された米国特許出願第394880号に記載；  
(r)モノビニルモノマーのエポキシ官能性、ヒドロ  
キシル官能性コポリマーとその架橋剤としてシカル  
ボン酸無水物—たとえば、1973年9月6日に出

13

願された米国特許出願第394879号に記載；  
 (g)モノビニルモノマーのエポキシ官能性、アミド官能性コポリマーとその架橋剤としてカルボキシ末端基を有するポリマー—たとえば、1973年9月6日に  
 出願された米国特許出願第394875号に記載；(h)モノビニルモノマーのエポキシ官能性コポリマーとその架橋剤としてモノマーあるいはポリマー酸無水物およびヒドロキシカルボン酸—たとえば、1973年9月6日に  
 出願された米国特許出願第394878号に記載；(i)モノビニルモノマーのエポキシ官能性、アミド官能性コポリマーとその架橋剤としてモノマーあるいはポリマー酸無水物およびヒドロキシカルボン酸—たとえば、1973年9月6日に  
 出願された米国特許出願第394877号に記載；(j)モノビニルモノマーのエポキシ官能性、ヒドロキシ官能性コポリマーとその架橋剤としてモノマーあるいはポリマー酸無水物およびヒドロキシカルボン酸—たとえば、1973年9月6日に  
 出願された米国特許出願第394876号に記載。

金属粒子の被覆に使用するのに適した他の硬化性フィルム形成材には、例として、ポリマー成分がポリエステル、ポリエポキシドとウレタン変性ポリエステル、ポリエポキシド、アクリリックである熱硬化性系がある。これまでに詳述されているアクリリックの場合と同様に、これらは自己架橋性ポリマーでありあるいは官能性ポリマーと架橋剤としての役をする共反応性モノマー化合物との混合物である。

金属顔料がひじょうによく使用される自動車トップコート用として本発明者に知られている好適な熱硬化性粉体ペイントは、オレフィン不飽和モノマーのエポキシ官能性コポリマーとその架橋剤とから本質的になるものである。このようなペイントは、顔料のほかに、流れ制御剤、触媒などを小量含む。

前節で述べたコポリマーは約1500～約15000の平均分子量( $\bar{M}_n$ )と約40～約90℃の範囲のガラス転移温度を有する。エポキシ官能性は、コポリマーの成分モノマーとして、モノエチレン不飽和カルボン酸のグリシジルエステル、たとえば、アクリル酸グリシジルあるいはメタクリル酸グリシジルを使用することによつて与えられる。このモノマーは全体の約5～約20

14

重量%を構成すべきである。追加の官能性、たとえば、ヒドロキシ官能性あるいはアミド官能性もまた、成分モノマー中に、 $C_5-C_7$ ヒドロキシアクリル酸塩あるいはメタクリル酸塩、たとえば、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピルあるいはメタクリル酸プロピル、あるいは $\alpha-\beta$ オレフィン不飽和アミド、たとえば、アクリルアミドあるいはメタクリルアミドを添加することによつて使用することができる。このような追加官能性が使用されるときには、それを与えるモノマーは成分モノマーの約2～約10重量%を構成すべきである。コポリマーの残部、すなわち、成分モノマーの約73～約93重量%は単官能性、オレフィン不飽和モノマー、すなわち、単官能性がエチレン不飽和であるモノマーから構成される。これらの単官能性、オレフィン不飽和モノマーは成分モノマーの少なくとも過半量、すなわち、50重量%以上の量のアクリルモノマーである。この目的の好適な単官能性アクリルモノマーは $C_1-C_8$ 一価アルコールとアクリル酸あるいはメタクリル酸のエステル、たとえば、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシルである。この好適実施態様では、残部は、もしあるとすれば、コポリマーの重合形成において使用しつくされるオレフィン不飽和官能性も有する前記エポキシ、ヒドロキシアミド官能性モノマーのほかに、好適には $C_8-C_{12}$ モノビニル炭化水素、たとえば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンおよび第三ブチルスチレンから構成される。少量、すなわち、成分モノマーの0～30重量%で使用するのに適した他のビニルモノマーには、塩化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、および酢酸ビニルがある。

前記コポリマーと共に使用される架橋剤はコポリマーの反応性と反応する官能性を有するものである。すなわち、粉体ペイント特許および特許出願を引用して前述した架橋剤の全部、たとえば、 $C_4-C_{20}$ 飽和、脂肪族ジカルボン酸および同じ範囲の炭素数のモノカルボン酸、650～3000の範囲の分子量( $\bar{M}_n$ )を有するカルボキシ末端基を有するコポリマー、モノマー酸無水物、好適には約3.5～14.0℃の範囲の融点を有するモノ



15

マー酸無水物、たとえば、フタル酸無水物、マレイン酸無水物、シクロヘキサン-1・2-ジカルボン酸無水物、コバク酸無水物など、モノマー酸無水物のホモポリマー、およびこのような酸無水物と40~150℃の範囲の融点を有するヒドロキシ酸との混合物は、これらのコポリマーの架橋剤として使用するのに適している。一般に、これらの架橋剤は、コポリマーの官能基当り、約0.3~約1.5個、好適には約0.8~約1.2個の官能基を与えるような量で使用される。

ここで使用された用語「ビニルモノマー」は、



その分子構造に官能基-C-C-Hを有するモノマー化合物を意味し、ここでXは水素原子あるいはメチル基である。

ここで使用される用語「 $\alpha$ - $\beta$ 不飽和」は、カルボキシル基のような活性基に関して $\alpha$ および $\beta$ 位置にある2個の炭素原子間にあるオレフィン不飽和、たとえば、マレイン酸無水物のオレフィン不飽和、ならびに脂肪族炭素-炭素連鎖の末端に関して $\alpha$ および $\beta$ 位置にある2個の炭素原子間のオレフィン不飽和、たとえば、アクリル酸あるいはスチレンのオレフィン不飽和を含むものである。

被覆金属フレークの調製は、効率のよりスプレイ乾燥において十分に揮発性でありかつスプレイ乾燥プロセスを実施するのに使用される接触時間中にフィルム形成材あるいは金属フレークの特性と外観をかなり変える程度にはそれらと化学的に反応しない、フィルム形成材用溶剤中で実施される。この目的の好適な溶剤は塩化メチレンである。使用できる他の溶剤にはトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メタノール、アセトン、低沸点ナフサがある。

この発明によりスプレイ乾燥器に供給される原料の典型的な組成は下記の通りである。

	重量部
アルミニウムペースト (65%Al)	30.00
フィルム形成材	11.00
MeCl <sub>2</sub>	20.00

たとえば、通常の空気噴霧、液体ペイント、ス

16

プレイガンにおけるようにガスと液体の2流体ノズルアトマイザーを備えた通常の3フィート直径スプレイ乾燥器の典型的な作動パラメーターは下記の通りである。

空気流量	197立方フィート/分
供給流量	380ml/分
入口空気温度	180°F
出口空気温度	80°F
生産速度	61bs/hr

スプレイ乾燥器から受取られた被覆アルミニウムはついで所望粒度のスクリーン、たとえば、44メッシュスクリーンを通してフルイ分けされ、過大な粒子を除去する。オーバサイズ粒子の形態の生成物の約20%が廃棄される。

以後「粉体成分」と呼ばれる非金属粉体成分は主要なフィルム形成成分および、仕上げが多色であるべき場合には、少なくとも1つの非金属発色成分からなる。この非金属発色成分は粒子状顔料、染料あるいはティントである。この発明の目的のために、白色および黒色は色とみなされる。というのは、目に1つの色を選ぶ光線を反射するとともに他の色を吸収するように有機フィルム形成材にある材料が添加されなければならないのと同様に、仕上げを与えるために有機フィルム形成材に光反射あるいは光吸収材料が添加されなければならないからである。

多色仕上げの場合には非金属発色成分を含有する非金属粉体成分の組成は、金属色成分と共に使用するために選択された特定の色と使用すべき金属色成分の量とを考慮に入れて調製される。粉体成分は被覆金属粒子の添加を介して導入されるべき材料の量を考慮に入れて量的に調合される。

粉体成分の典型的な組成は下記の通りである。

	重量部
フィルム形成材	9.4.3.3
流れ制御添加剤	0.67
顔料	5.00

非金属粉体成分の粉体形態への調製と処理は通常の粉体調製技術の1つ、たとえば、押出法、スプレイ乾燥法あるいは溶剤抽出法を使用して実施

17

される。粉体形態になると、この材料は適当なスクリーン、たとえば、74ミクロンスクリーンを通してフルイ分けされる。

この発明の粉体コーティング材料の調製における最終段階は、2つの主成分、すなわち、カプセル化アルミニウムフレークとニッケル粉末からなる金属成分と非金属粉体成分の配合である。2つの主成分の正確な割合は、もちろん、特定の組成と必要な金属の量に依存する。前記の典型的な例においては、約98.5重量部の非金属成分と約1.5重量部の被覆アルミニウムとを配合すると、「低金属性」自動車用トップコートペイントが得られる。

以上げコーティングの外観は、もちろん、全粉体ペイント組成物中の金属の全濃度を選択するうえでの主要ファクターである。アルミニウムが唯一の使用金属であるときには、この濃度は、ある多色仕上げにおける全粉体ペイント組成物のひじょうに低い重量%、すなわち、約0.005重量%から、いわゆる「銀白」仕上げにおける全粉体ペイント組成物のはるかに高い重量%、すなわち、約25重量%まで変化する。たとえば、フレーク上のスプレー乾燥コーティングがフレークの約2〜約30重量%を構成する場合には、粉体ペイント組成物の全金属成分は、全粉体ペイント組成物の約0.005〜約32.50、有利には約0.25〜約28.75、好適には約0.54〜約28.25重量%を構成する。この数値はアルミニウムの一部分に代用されるニッケル粉末の重量によつて改変される。主要フィルム形成粉体と非金属顔料は、もしあれば、粉体ペイント組成物の残部を構成する。非金属顔料は全組成物の0〜約22重量%を構成する。

この発明は以下の実施例からさらによく理解される。

#### 実施例 1

##### (a) 被覆アルミニウムフレークの調製

アルミニウムフレークを被覆するための熱可塑性コーティング材料は下記の方法から下記の手順を使用して調製される。

	重量部
ポリ(メタクリル酸メチル)	100
$\bar{M}_n = 15000$	

18

重量部

ポリ(メタクリル酸デウリル)

2

 $\bar{M}_n = 10000$ 

上記成分は双シエルタンプリングミキサー内で10分間混合され、ついで190℃で15分間ミルロールにかけられる。この配合物は冷却され、20.0メツシユスクリーンを通過するように粉砕される。

2重量部のこの熱可塑性混合物と、30重量部のアルミニウムペースト(35重量%のミネラルスピリットと、32.5メツシユスクリーンを通過し、7.5 $\text{ml/g}$ の典型的な表面積、45ミクロン以下の最大粒子直径および約7〜約15ミクロンのもつとも普通の粒度分布を有するアルミニウムフレーク65重量%)、200重量部の塩化メチレンとを低シヤーかくはんの下で混合し、アルミニウムフレークに損傷を与えないで熱可塑性材料にアルミニウムを分散させる。

上記分散体が調製された後、乾燥ポリマーの薄い、連続コーティングで被覆された個々のアルミニウムフレークを生成するようにスプレー乾燥される。これは向流位置にある2流体ノズルを備えた3フィート直径スプレー乾燥器内で下記の条件を使用して達成される。

乾燥室内の空気流量	200立方フィート
混合物の供給速度	380 $\text{ml/分}$
入口空気温度	180°F
2流体噴霧空気圧	80lb

このプロセスから得られた生成物は、約19.5重量部のアルミニウム、約2.0重量部のこの実施例の上記熱可塑性混合物、および少量の残留溶剤、すなわち、0.05〜0.2重量部のスプレー乾燥プロセス中に揮発しなかつた溶剤の全組成を有する。この生成物については44ミクロンスクリーンを通してフルイ分けされる。

##### (b) 非金属粉体成分の調製

熱可塑性粉体ペイントは下記の方法から下記の手順と材料を使用して調製される。

	重量部
ポリ(メタクリル酸メチル)	100
$\bar{M}_n = 40000$	

19

	重量部
ポリ(メタクリル酸ラウリル)	2
$\bar{M}_n = 120000$	
臭化テトラブチルアンモニウム	0.5

上記成分は双シエルタングリミキサー内で10分間混合され、ついで190℃で15分間ミルロールにかけられる。この配合物は冷却され、200メッシュスクリーンを通過するように粉碎される。

粉体コーティング組成物の非金属粉体成分は188重量部のこの熱可塑性材料と下記の材料とを混合することによつて調製される。

	重量部
ポリ(アクリル酸ラウリル)	1.34
$\bar{M}_n = 100000$	
フタログリーン顔料	2.77
黄色酸化鉄顔料	7.24

上記混合物を2時間ボールミルにかけることによつて均質な混合物が得られる。この混合物はついでこねまぜ押出機から100℃で押出される。かくして得られた固体はインパクトミルすなわち、空気分級インパクトミル内で粉碎され、200メッシュスクリーンを通してフルイ分けされる。

#### (c) 粉体コーティング材料の調製

この発明による粉体コーティング材料は、

0.55重量部の(a)からの被覆アルミニウムフレークおよび1.0重量部のニッケル粉末(325メッシュ)と、98.35重量部の非金属粉体成分とを混合することによつて生成される。この2成分の均質な混合物は室温条件、すなわち、約65〜75°Fの下で部分的に充填された容器内で20分間この材料を急速にタングリミキシングすることによつて得られる。この方法による粉体の調製においては、当業者には明白であるように、実際の混合時間は容器のサイズと機械的作用によつて多少変化する。

かくして得られた粉体はついで約50KV荷電電圧で作動する通常の静電粉体スプレイガンにより電気的に接地された鋼基体上にスプレイさ

20

れる。スプレイ後、被覆基体は約392°F(200℃)で約20分間加熱される。かくして得られたコーティングは良好な外観と物理的性質を有する。かくして得られたコーティングは、このプロセスがニッケル粉末に等量の同じサイズのアルミニウムフレークを代用する点を除いて反復された場合よりも、深さに関するランダムな金属粒子配向およびキュアされたフィルムが増大した多色光反射を示す。

#### 10 実施例 2

ニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比が1:4である差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。かくして得られたコーティングは良好な外観、良好な物理的性質、および深さに関するランダムな金属粒子配向を有する。比の変化によつて、もちろん、多色外観の変化がある。このフレキシビリティは同じあるいは異なつた非金属顔料で種々の市販性のある、多色コーティングを調製するうえで有利である。

#### 20 実施例 3

ニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比が5:1である差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。かくして得られたコーティングは良好な外観、良好な物理的性質、および深さに関するランダムな金属粒子配向を有する。このフレキシビリティは同じあるいは異なつた非金属顔料で種々の市販性のある、多色コーティングを調製するうえで有利である。

#### 実施例 4

ニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比が1.5:1である差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。すぐれた外観のコーティングが得られ、フィルムの物理的性質は良好である。

#### 実施例 5

ニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比が2.5:1である差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。すぐれた外観のコーティングが得られ、フィルムの物理的性質は良好である。

#### 実施例 6

粉体コーティング材料は下記の差異の下に実施例1の手順にしたがつて調製される。(1)被覆アルミニウムフレークは下記の材料から調製される。

21

	重量部
アルミニウムペースト (6.5%アルミニウムフ レックと3.5%ミネラルスピ リット)	30.000
熱可塑性混合物 (a)ポリ(メタクリル酸メ チル)-100 $\bar{M}_n = 12000$ (b)ポリ(メタクリル酸ラ ウリル)-2 $\bar{M}_n = 9000$	0.218
ポリ(アクリル酸ブチ ル) $\bar{M}_n = 10000$	0.001
塩化メチレン	197.000

スプレー乾燥後得られた生成物は19.50重量部のアルミニウム、0.218重量部の熱可塑性混合物および0.001重量部のポリ(アクリル酸ラウリル)の組成を有する。

0.52重量部のかくして生成された被覆アルミニウムおよび1.0重量部の325メッシュニッケル粉末と、98.48重量部の実施例1の非金属粉体成分とが混合される。

この粉体コーティング材料は実施例1と同様に金属基体上に電着されかつ熱キュアされる。得られたコーティングは良好な光沢、アルミニウムフレックの良好な配向、金属粒子の良好な深さ変化、および耐候性を示す。

#### 実施例 7

粉体コーティング材料は下記の差異の下に実施例1の手順にしたがって調製される。

(1) 被覆アルミニウムフレックの調製用出発混合物は下記の組成を有する。

	重量部
アルミニウムペースト (6.5重量%アルミニ ウムと3.5重量%のミ ネラルスピリット)	30.0
熱可塑性混合物 (a)ポリ(メタクリル 酸メチル) 100 $\bar{M}_n = 12000$	5.46

22

	重量部
(b)ポリ(メタクリル 酸ラウリル) 2 $\bar{M}_n = 9000$	0.03
5 ポリ(アクリル酸ブチ ル) $\bar{M}_n = 9000$ 塩化メチレン	250.00
10 この材料は実施例1と同様に混合され、ス プレー乾燥され、得られた材料においてフレッ クは実施例1の被覆フレックより約2.5倍厚いコ ーティングを有する。スプレー乾燥した生成物 の実験的組成は下記の通りである。	

	重量部
アルミニウム(乾燥)	19.5
熱可塑コーティング	5.49

20 (2) アルミニウムフレック上のコーティングの量  
はこの場合かなりのファクターとなるべきほど  
大きいから、非金属粉体成分を調製するときに  
これを考慮に入れ、この成分が実施例1と本質  
的に同じ顔料濃度を保つように調整される。

25 (3) この実施例におけるニッケル粉末と被覆アル  
ミニウムフレックの重量比は2.1:1である。  
この材料から得られたコーティングは良好な  
外観および良好な金属粒子配向および深さ変化  
を有する。

#### 実施例 8

下記の差異点を除いて実施例1の手順が反復さ  
れる。

(1)アルミニウムフレックのコーティングは、  
30重量部の実施例1のアルミニウムペースト  
(19.5重量部アルミニウム)と、4.7重量部の  
実施例1の熱可塑性材料と、0.03重量部のポリ  
(アクリル酸ラウリル)とから調製され、(2)実  
施例7の手順にしたがって、非金属粉体成分は、実  
施例1の同様材料と同じレベルの顔料負荷でス  
プレーすべき粉体コーティング材料を与える量で調  
整使用され、(3)ニッケル粉末と被覆アルミニウム  
フレックの重量比は1.8:1である。

キュアされた仕上げコーティングは良好な物質  
的性質と金属顔料配置の良好な深さ変化を有する。

23

## 実施例 9

下記の差異点を除いて実施例1の手順が反復される。

(1)アルミニウムフレークのコーティングは、30重量部の実施例1のアルミニウムペースト（19.5重量部アルミニウム）と、2.93重量部の実施例1の熱可塑性材料と、0.02重量部のポリ（アクリル酸ラウリル）とから調製され、(2)実施例7の手順にしたがつて、非金属粉体成分は、実施例の同様材料と同じレベルの顔料負荷でスプレ

イすべき粉体コーティング材料を与える量で調整使用され、(3)ニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比は1:2である。

キュアされた仕上げコーティングは良好な物理

的性質と金属顔料配置の良好な深さ変化を有する。15

## 実施例 10

下記の差異点を除いて実施例1の手順が反復される。

(1)アルミニウムフレークのコーティングは、30重量部の実施例1のアルミニウムペースト（19.5重量部アルミニウム）と、1.76重量部の実施例1の熱可塑性材料と、0.01重量部のポリ（アクリル酸ラウリル） $\bar{M}_n = 10000$ とから調製され、(2)ニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比は1:1である。

キュアされた仕上げコーティングは良好な物理的性質と金属顔料配置の良好な深さ変化を有する。実施例 11

下記の差異点を除いて実施例1の手順が反復される。

(1)アルミニウムフレークのコーティングは、30重量部の実施例1のアルミニウムペースト（19.5重量部アルミニウム）と、2.54重量部の実施例1の熱可塑性材料と、0.01重量部のポリ（アクリル酸ラウリル） $\bar{M}_n = 10000$ とから調製され、(2)実施例7の手順にしたがつて、非金属粉体成分は、実施例1の同様材料と同じレベルの顔料負荷でスプレ

イすべき粉体コーティング材料を与える量で調整使用され、(3)ニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比は1:3

である。キュアされた仕上げコーティングは良好な物理

的性質と金属顔料配置の良好な深さ変化を示す。実施例 12

24

下記の差異点を除いて実施例1の手順が反復される。

(1)アルミニウムフレークのコーティングは、30重量部の実施例1のアルミニウムペースト（19.5重量部アルミニウム）と、0.39重量部の実施例1の熱可塑性材料と、0.002重量部のポリ（アクリル酸ラウリル） $\bar{M}_n = 12000$ とから調製され、(2)ニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比は1:2である。

キュアされた仕上げコーティングは良好な物理的性質と金属顔料配置の良好な深さ変化を有する。

## 実施例 13

下記の差異点を除いて実施例1の手順が反復される。

(1)アルミニウムフレークのコーティングは、30重量部の実施例1のアルミニウムペースト（19.5重量部アルミニウム）と、0.98重量部の実施例のコーティングに使用された熱可塑性材料とから調製され、(2)実施例7の手順にしたがつて、非金属粉体成分は実施例1の同様材料と同じレベルの顔料負荷でスプレ

イすべき粉体コーティング材料を与える量で調整使用され、(3)ニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比は1.7:1である。

キュアされた仕上げコーティングは良好な物理的性質と金属顔料配置の良好な深さ変化を有する。

## 実施例 14

非金属粉体成分(b)が異なつた材料から同じ手順で調製される差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。ここでは、熱可塑性フィルム形成材は下記の材料から構成される。

	重量部
ポリ（メタクリル酸メチル） $\bar{M}_n = 60000$	100
ポリ（メタクリル酸トリデシル） $\bar{M}_n = 80000$	4
塩化トリベンジルアンモニウム	0.2

## 実施例 15

(a)におけるアルミニウムフレークを被覆するフィルム形成材が異なつた材料から同じ手順で調製され、かつ非金属粉体成分(b)が異なつた材料から同じ手順で調製される差異点を除いて、実施例1

25

の手順が反復される。

この実施例におけるアルミニウムフレイクを被覆するのに使用されるフィルム形成材(a)は下記の混合物から構成される。

	重量部
ポリ(メタクリル酸メチル)	100
$\bar{M}_n = 10000$	
ポリ(メタクリル酸ブチル)	6
$\bar{M}_n = 15000$	

この実施例における非金属粉体成分(b)のフィルム形成材は下記の混合物から構成される。

	重量部
ポリ(メタクリル酸メチル)	100
$\bar{M}_n = 80000$	
ポリ(メタクリル酸ブチル)	6
$\bar{M}_n = 100000$	
塩化ステアリルジメチルベンジ ルアンモニウム	0.6

#### 実施例 16

非金属粉体成分(b)の熱可塑性フィルム形成材が異なつた材料から同じ手順で調整される差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。ここでは、熱可塑性フィルム形成材は下記の材料から構成される。

	重量部
アクリル酸塩コポリマー ( $\bar{M}_n = 15000$ ) (75部のメタクリル酸メチル と25部のメタクリル酸ブチル)	100
ポリ(アクリル酸2-エチルヘ キシル)	0.8
$\bar{M}_n = 10000$	
臭化テトラエチルアンモニウム	0.3

#### 実施例 17

75部のメタクリル酸メチルと25部のメタクリル酸ブチルのコポリマーが60部のメタクリル酸メチルと40部のメタクリル酸ブチルのコポリマー( $\bar{M}_n = 80000$ )の等量で置換される差異点を除いて、実施例16の手順が反復され

26

る。

#### 実施例 18

75部のメタクリル酸メチルと25部のメタクリル酸ブチルのコポリマーが80部のメタクリル酸メチルと20部のアクリル酸エチルのコポリマー( $\bar{M}_n = 80000$ )の等量で置換される差異点を除いて、実施例16の手順が反復される。

#### 実施例 19

75部のメタクリル酸メチルと25部のメタクリル酸ブチルのコポリマーが85部のスチレンと15部のアクリル酸ブチルのコポリマーの等量で置換される差異点を除いて、実施例16の手順が反復される。

#### 実施例 20

非金属粉体成分(b)の熱可塑性フィルム形成材が異なつた材料から同じ手順で調整される差異点の下に、実施例1の手順が反復される。ここでは、熱可塑性フィルム形成材は下記の材料から構成される。

	重量部
アクリル酸塩コポリマー $\bar{M}_n = 40000$ (98部メタクリル酸メチル と2部メタクリル酸グリシ ルのコポリマー)	100
アクリル酸ポリブチル	0.8
$\bar{M}_n = 50000$	
トリエチレンジアミン	0.2

#### 30 実施例 21

非金属粉体成分(b)のフィルム形成材が熱硬化性でありかつ下記の材料と手順を使用して調整される差異点の下に、実施例1の手順が反復される。ビニルモノマーのエポキシ官能性アクリルコポリマーが下記のように調整される。

成 分	重量部
メタクリル酸グリシジル	15
メタクリル酸メチル	45
メタクリル酸ブチル	40

上記成分は混合される。このモノマー混合物に3重量部の2,2'-アゾビス-(2-メチルプロピオニトリル)-以後AIBNと略称-が溶解され

27

る。この混合物は窒素雰囲気下ではげしくかくはんされている還流トルエン(100部)にゆづくり添加される。トルエン容器の頂部にはコンデンサーが備えられ、トルエン蒸気を凝縮して容器へ戻すようになっているモノマー混合物は調節バルブを介して添加され、添加速度は還流温度(109~112℃)を維持するようにコントロールされ、ごく小量の熱が外部ヒーターから供給される。モノマー混合物の添加が完了した後、還流は外部熱源によつてさらに3時間維持される。

この溶液は浅いステンレス鋼トレイに注入される。これらのトレイは真空オーブン内に置かれ、溶剤が蒸発される。溶剤が除去されるにしたがつてコポリマー溶液は濃縮される。真空オーブンの温度は約110℃に上げられる。乾燥はコポリマーの溶剤含量が3%以下になるまで続けられる。トレイは冷却され、コポリマーが収集され、20メッシュスクリーンを通過するように粉碎される。このコポリマーは53℃のガラス転移温度と4000の分子量( $\bar{M}_n$ )を有する。

100重量部の粉碎コポリマーが下記の材料と混合される。

反 応 剤	グラム	全反応剤の重量%
メタクリル酸グリシジル	225.0	15
メタクリル酸ヒドロキシエチル	75.0	5
メタクリル酸ブチル	600.0	40
スチレン	75.0	5
メタクリル酸メチル	525.0	35

上記モノマーは上記割合で混合され、このモノマー混合物に70.0グラム(反応剤の全重量基準で4.5%)の2-ゾーアジビス(2-メチルプロピオニトリル)-以後AIBNと略称-が添加される。この溶液は窒素雰囲気下で100~108℃のトルエン1500mlに3時間にわたつて滴加される。ついで10mlのアセトンに溶解した0.4グラムのAIBNが1/2時間にわたつて添加され、還流はさらに2時間続けられる。

このトルエン-ポリマー溶液は1500mlのアセトンで希釈され、16リットルのヘキサンで凝固される。この白色粉末は55℃の真空オーブン

28

	重量部
アゼライン酸	10.0
臭化テトラブチルアンモニウム	0.2
ポリ(アクリル酸ラウリル)	0.5
( $\bar{M}_n = 10000$ )	

これらの材料はボールミル内で2時間混合される。混合物は85~90℃で5分間ミルロールにかけられる。得られた固体はボールミル内で粉碎され、粉末は140メッシュスクリーンでフルイ分けされる。

#### 実施例 22

非金属粉体成分が、166重量部の実施例21の粉碎エポキシ官能性コポリマーと、22.64重量部のアゼライン酸と、133重量部のポリ(アクリル酸ラウリル)- $\bar{M}_n = 10000$ とを使用して実施例21と同様に調製される差異点の下に、実施例21の手順が反復される。

#### 実施例 23

非金属粉体成分は下記のようにして調製されたビニルモノマーのエポキシ官能性、ヒドロキシ官能性コポリマーである差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。

内で24時間乾燥される。このコポリマーは分子量 $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 6750 / 3400$ を有し、エポキシ基当りの分子量は約1068である。

熱硬化性材料は166重量部のエポキシ官能性ヒドロキシ官能性コポリマーと、22.65重量部のアゼライン酸と、1.34重量部のポリ(アクリル酸ラウリル)( $\bar{M}_n = 10000$ )とを混合することによつて生成される。

上記混合物をボールミルに2時間かけることによつて均質な混合物が得られる。この混合物はついでこねまぜ押出機から100℃で押出される。かくして得られた固体はインパクトミル、すなわ

29

ち、空気分級インパクトミル内で粉碎され、200メッシュスクリーンを通してフルイ分けされる。

## 実施例 24

官能的に当量のポリ(アゼライン酸無水物)がアゼライン酸に代用される差異点を除いて、実施例23の手順が反復される。

## 実施例 25

約35%のポリ(アゼライン酸無水物)が官能的に当量の1,2-ヒドロキシステアリン酸で置換される。

\*換される差異点を除いて、実施例24の手順が反復される。

## 実施例 26

下記の差異点の下に実施例24の手順が反復される。

(1) エポキシ官能性、ヒドロキシ官能性コポリマーは、下記の成分から下記の要領で調製されたエポキシ官能性、アミド官能性コポリマーで置換される。

反 応 剤	グラム	全反応剤の重量%
メタクリル酸グリシジル	45	15
アクリルアミド	15	5
メタクリル酸ブチル	111	37
メタクリル酸メチル	129	43

上記モノマーは上記割合で混合され、この混合物に11.0グラムの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)以後AIBNと略称が添加される。この混合物は窒素雰囲気下ではげしくかくはんされている80~90℃のトルエン200mlにゆつくり添加される。トルエン容器の頂部にはコンデンサーが備えられ、トルエン蒸気を凝縮トルエンを容器へ戻すようになっている。このモノマー混合物は調節バルブを有して添加され、添加速度は90~110℃の反応温度を維持するようにコントロールされ、熱の残部は外部ヒーターから供給される。モノマー混合物の添加が完了した後(3時間)、10mlのアセトンに溶解した0.8グラムのAIBNが1/2時間にわたって添加され、還流はさらに2時間続けられる。

得られたトルエン-ポリマー溶液は200mlのアセトンで希釈され、2リットルのヘキサンで凝固される。この白色粉末は55℃の真空オーブン内で24時間乾燥される。その分子量は $M_w/M_n = 6700/3200$ であることが決定され、MPE(エポキシ基当り分子量)は約1000である。

(2) アゼライン酸は官能的に当量のカルボキシル末端基を有するポリマー架橋剤で置換される。こ

の架橋剤は下記の要領で調製される。500グラムの市販エポキシ樹脂、Epon 1001(エポキシ当量450~525、融点64~67℃、平均分子量900)が加熱マントルを有するステンレス鋼ビーカーに装入される。エポキシ樹脂は110℃に加熱される。エポキシ樹脂をかくはんしながら、194グラムのアゼライン酸が添加される。30分の反応時間後、均質な混合物が得られ、半反応状態にあるこの混合物樹脂はアルミニウムパン内に注出され、冷却される。この固体混合物はブレンダーを使用して100メッシュスクリーンを通過するように粉碎される。この混合物樹脂は完全に反応した場合には粉碎できないから半反応状態にある。

## 実施例 27

ポリ(アクリル酸ラウリル)( $\bar{M}_n = 10000$ )が当量のポリエチレングリコールペルフルオクトノエート( $\bar{M}_n = 3400$ )で置換される差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。

## 実施例 28

ポリ(アクリル酸ラウリル)が当量のポリ(アクリル酸ブチル)( $\bar{M}_n = 9000$ )で置換される差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。

## 実施例 29

ポリ(アクリル酸ラウリル)が当量のポリ(メ



31

タクリル酸イブドデシル)で置換される差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。

#### 実施例 30

被覆アルミニウムフレークとニッケル粉末は、全粉体ペイント組成物の0.1重量%を構成しかつニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比が1.75:1である金属顔料成分を与えるような量で主要フィルム形成粉体と混合される差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。

#### 実施例 31

被覆アルミニウムフレークとニッケル粉末は、全粉体ペイント組成物の3.250重量%を構成しかつニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比が2.25:1である金属顔料成分を与えるような量で主要フィルム形成粉体と混合される差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。

#### 実施例 32

被覆アルミニウムフレークとニッケル粉末は、全粉体ペイント組成物の0.25重量%を構成しかつニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比が1.5:1である金属顔料成分を与えるような量で主要フィルム形成粉体と混合される差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。

#### 実施例 33

被覆アルミニウムフレークとニッケル粉末は、全粉体ペイント組成物の2.875重量%を構成しかつニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比が2.5:1である金属顔料成分を与えるような量で主要フィルム形成粉体と混合される差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。この実施例では、非金属顔料は使用されない。

#### 実施例 34

被覆アルミニウムフレークとニッケル粉末は、全粉体ペイント組成物の0.45重量%を構成しかつニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比が2:1である金属顔料成分を与えるような量で主要フィルム形成粉体と混合される差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。

#### 実施例 35

被覆アルミニウムフレークとニッケル粉末は、全粉体ペイント組成物の1.0重量%を構成しかつニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比が2:1である金属顔料成分を与えるような量で主要フィルム形成粉体と混合される差異点を除

32

いて、実施例1の手順が反復される。

#### 実施例 36

被覆アルミニウムフレークとニッケル粉末は、全粉体ペイント組成物の1重量%を構成しかつニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比が2:1である金属顔料成分を与えるような量で主要フィルム形成粉体と混合される差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。この実施例では、非金属顔料は全粉体ペイント組成物の2.19重量%を構成する。

#### 実施例 37

下記の組成上の差異の下で実施例1の手順が反復される。被覆アルミニウムフレークとニッケル粉末は全ペイント組成物の3.10重量%を構成する金属顔料成分を与えるような量で主要フィルム形成粉体と混合され、ニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比は2:1であり、主要フィルム形成粉体は、唯一の非金属顔料として、全粉体ペイント組成物の0.25重量%を構成するような量でフタログリーン顔料を含有する。

#### 実施例 38

下記の組成上の差異の下で実施例1の手順が反復される。被覆アルミニウムフレークとニッケル粉末は、全粉体ペイント組成物の0.5重量%を構成するような量で主要フィルム形成粉体と混合され、かつニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比は2:1である。

#### 実施例 39

下記の組成上の差異の下で実施例1の手順が反復される。被覆アルミニウムフレークとニッケル粉末は、全粉体の4.0重量%を構成するような量で主要フィルム形成粉体と混合され、ニッケル粉末と被覆アルミニウムフレークの重量比は2:1であり、主要フィルム形成粉体は全粉体ペイント組成物の2.2重量%を構成するような量で非金属顔料の混合物を含有する。非金属顔料の混合物は大部分のクロムイエローと、痕跡量から1重量%以上のフラブンスロン(fraventhron)(黄色有機物)、赤色酸化鉄およびカーボンプラックからなる。

#### 実施例 40

アルミニウムフレークはポリアクリロニトリル( $\bar{M}_n = 15000$ )で被覆され、このようなコーティングはアルミニウムフレークの5重量%の

## 33

量である差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。

## 実施例 4 1

アルミニウムフレークはポリヘキサメチレンアジピアミド ( $\bar{M}_n = 5000$ ) で被覆され、この

## 実施例 4 2

アルミニウムフレークはブチルセルロース ( $\bar{M}_n = 10000$ ) で被覆され、溶剤はメタノールであり、このようなコーティングはアルミニウムフレークの5重量%の量である差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。スプレイ乾燥器の温度は溶剤の変更を補償するように調整される。

## 実施例 4 3

アルミニウムフレークはポリエステル、すなわち、フタル酸グリコール ( $\bar{M}_n = 5000$ ) で被覆され、溶剤はアセトンであり、このようなコーティングはアルミニウムフレークの10重量%の量である差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。スプレイ乾燥器の温度は溶剤の変更を補償するように調整される。

## 実施例 4 4

アルミニウムフレークはスチレン-メタクリル酸メチルコポリマー ( $\bar{M}_n = 15000$ ) で被覆され、溶剤はアセトンであり、このようなコーティングはアルミニウムフレークの13重量%の量である差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。スプレイ乾燥器の温度は溶剤の変更を補償するように調整される。

## 実施例 4 5

アルミニウムフレークはアセチルセルロース ( $\bar{M}_n = 15000$ ) で被覆され、溶剤はメタノールであり、このようなコーティングはアルミニウムフレークの7重量%の量である差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。スプレイ乾燥器の温度は溶剤の変更を補償するように調整される。

## 実施例 4 6

アルミニウムフレークはポリスチレンで被覆され、溶剤はトルエンであり、コーティングはアルミニウムフレークの2.5重量%の量である差異点

## 34

を除いて、実施例1の手順が反復される。スプレイ乾燥器の温度は溶剤の変更を補償するように調整される。

## 実施例 4 7

官能的に当量のヒドロキシ官能性コポリマーが実施例1のエポキシ官能性コポリマーに代用され、官能的に当量のヘキサメトキシメラミンがアゼライン酸に代用される差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。

この実施例で使用されるヒドロキシ官能性コポリマーは下記の成分から下記の要領で調製される。

反 応 剤	重量部
メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	15
アクリル酸 エチル	25
メタクリル酸メチル	60

150 mlのメチルエチルケトンに収容した1リットル、4口フラスコがフラスコの収容物が85℃の還流温度になるまで加熱される。85℃に維持された反応混合物に、上記モノマーの混合物と4重量部の2,2'-アゾビス-(2-メチルプロピオニトリル)-以後AIBNと略称-が、208グラムの全量で、1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>時間にわたって滴加される。モノマー添加が完了した後、0.5グラムのAIBN(20グラムのトルエンに溶解した)が滴加される。重合を完了するために還流はさらに1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>時間続けられる。

この溶液は浅いステンレス鋼トレイに注入される。これらのトレイは真空オーブン内に置かれ、溶剤が蒸発される。溶剤が除去されるにしたがつて、コポリマーは濃縮される。真空オーブンの温度は110℃に上げられる。乾燥はコポリマーの溶剤含量が3%以下になるまで続けられる。トレイは冷却され、コポリマーが収集され、20メッシュスクリーンを通過するように粉碎される。

上記フィルム形成材を利用する粉体コーティング組成物から得られたキュア仕上げは、良好な物理的性質、良好な金属粒子配向および金属粒子の良好な深さ変化を示す。

## 実施例 4 8

官能的に当量の自己架橋性コポリマーがエポキシ官能性コポリマーとアゼライン酸に代用される差異点を除いて、実施例1の手順が反復される。

35

この実施例で使用される自己架橋性コポリマーは下記の成分から下記の要領で調製される。

反 応 剤	グラム
メタクリル酸グリシジル	30
メタクリル酸	21
メタクリル酸メチル	129
メタクリル酸ブチル	120

上記モノマーは12グラムの開始剤、すなわち、10  
トープチルペルオキシビバレートと混合される。  
滴下漏斗、コンデンサー、かくはん器、温度計お  
よび窒素入口を備えた1リットルフラスコに  
300グラムのベンゼンが装入される。モノマー  
混合物は滴下漏斗内に置かれる。フラスコは80  
℃に加熱され、溶剤の還流が達成される。反応温  
度を80℃に維持しながら、モノマー混合物は2  
時間にわたって滴加される。添加が完了した後、\*

36

\*反応はさらに2時間続けられる。フラスコの内容  
物はついで室温まで冷却される。

100mlの得られた溶液が0.3グラムのポリ  
(アクリル酸2-エチルヘキシル)と混合される。  
5 この混合物は分散され、ついで70℃の真空オー  
ブン内で乾燥される。得られた粉体コーティング  
は200メッシュスクリーンを通過するように粉  
砕される。

上記フィルム形成材を利用する粉体コーティン  
グ組成物から得られたキュア仕上げは、良好な物  
理的性質、良好な金属粒子配向および金属粒子の  
良好な深さ変化を示す。

#### 実施例 49

一連の粉体ペイントA-Eが下記の材料から下  
記の要領で調製され、後でテストの目的で実施例  
1と同様に静電的にスプレーされる。

段階I：下記の材料が十分に混合される。

	A	B	C	D	E
	重 量 部				
1. アルミニウムペース ト(65%金属)	300.0	300.0	300.0	300.0	300.0
2. 実施例1の熱可塑性 コーティング(a)	9.75	13.65	19.5	29.25	39.00
アルミニウムの重量 基準%	50.00	70.00	100.00	150.00	200.00
3. ポリ(アクリル酸ラ ウリル)	0.06	0.08	0.12	0.18	0.23
4. 塩化メチレン	250.00	250.00	250.00	250.00	250.00

段階II：この混合物はついで前記各実施例と同  
様にスプレー乾燥され、熱可塑性コーティング中  
にカプセル化されたアルミニウムフレークからな  
☆55

☆生成物が得られ、成分の相対重量は下記の通り  
である。

	A	B	C	D	E
	重 量 部				
1. アルミニウムフレーク	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
2. 段階Iからの熱可塑性コーティング材料	9.75	13.65	19.50	29.25	39.00
3. ポリ(アクリル酸ラウリル)					

37

段階Ⅲ・これらのカプセル化アルミニウムフ  
レーク44ミクロンスクリーンを通してフルイ分け  
される。スクリーン上に残った全粒子は廃棄され  
る。

段階Ⅳ・下記の材料を十分に混合することによ※5

	A	B	C	D	E
	重 量 部				
1. 樹脂*	1 6 6	1 6 6	1 6 6	1 6 6	1 6 6
2. アゼライン酸	2 2.6 4	2 2.6 4	2 2.6 4	2 2.6 4	2 2.6 4
3. ポリ(アクリル酸ラウリル)	1.3 4	1.3 4	1.3 4	1.3 4	1.3 4
4. 顔 料					
(a)フタログリーン	2.0 3	2.0 3	2.0 4	2.0 6	2.0 8
(b)黄色酸化鉄	8.0 4	8.0 7	8.1 1	8.1 8	8.2 5

\* 実施例18のエポキシ官能性コポリマー

段階Ⅴ・段階Ⅲのカプセル化アルミニウムフレーク20☆割合で均質に混合された配合物が形成される。  
ークと段階Ⅳの非金属粉末混合物から下記の相対☆

	A	B	C	D	E
	重 量 部				
1. カプセル化アルミニウムフレーク	2.2 5 5	2.5 5 6	3.0 0 9	3.7 6 4	4.5 1 8
2. 非金属粉末	9 7.7 4 5	9 7.4 4 4	9 6.9 9 1	9 6.2 3 6	9 5.4 8 2

これらの配合物のおのおのの相対成分濃度は下30の5.0~7.0重量%の範囲にあるときにもつとも  
記の通りである。

成 分	重量部
アルミニウム	1.5 0
フィルム形成材	9.3 5 7
フタログリーン	0.9 9
黄色酸化鉄	3.9 3

かくして得られた粉体のおのおのは、ニッケル  
と、アルミニウムの重量比が2:1になるような40  
量でニッケル粉末と混合され、実施例1と同様に  
電氣的に接地された基体上にスプレイされ、ベー  
キングされる。金属顔料の間隔と配向は、アルミ  
ニウムフレーク上のカプセル樹脂がアルミニウム

よく、ペイントA(アルミニウムフレークの重量  
基準で5.0重量%のカプセル樹脂)の場合に最良  
の結果が達成される。

実施例50

35 塩化メチレン以外の溶剤、すなわち、トルエン、  
キシレン、アセトン、ヘキサンおよびメチルエチ  
ルケトンが、スプレイ乾燥前に、フィルム形成材  
料とアルミニウムフレークを分散させるために使  
用される差異点を除いて、アルミニウムフレーク  
は実施例1と同様にカプセル化される。スプレイ  
乾燥作業は各テストで使用される溶剤の相対的揮  
発性に応じて調整される。かくして調製されたカ  
プセル化フレークは実施例1の粉体ペイントに入  
れられ、実施例1と同様に基体上に静電的にスプ

39

レイされ、基体はベーキングされる。

50~152℃、好適には50~90℃の範囲の沸点を有する炭化水素、アルコールおよびケトンはこの目的に使用できる。使用溶剤の量はアルミニウムフレークとカプセル化に使用されるフィルム形成材の総重量より多い。有利には、使用溶剤の量はフィルム形成材とアルミニウムフレークの総重量の約3~100倍の範囲にある。

粉体コーティング材料を静電的にスプレーするための装置と方法は、米国特許第3536514号、第3593678号および第3598629号に開示されている。

用語「コポリマー」はここでは2つ以上の異なったモノマーから形成されるポリマーを意味するために使用されている。

この明細書に基いて前記各実施例の多くの改変をなしうることは当業者には明白である。この発明の範囲に入るこのような改変はすべて特許請求の範囲および下記の各実施態様に含まれるものである。

Santokh S. Labanaらによつて1974年2月12日に出願された、"Powder Coating Composition Including Glycidyl Ester-Modified Copolymer"と題する米国特許出願第442291号を参考文献としてここに取入れ

る。

以下の各項はこの発明の実施態様の要領を示す。

- (1) 前記ニッケル粉末と前記カプセル化アルミニウムフレークの重量比は約1.5:1~約2.5:1である、特許請求の範囲1に記載の粉体ベイント。
- (2) 前記アルミニウムフレークのカプセル化材は、前記アルミニウムフレーク100重量部当り約30~約70重量部の量の前記熱可塑性、有機、フィルム形成材である、特許請求の範囲1に記載の粉体ベイント。
- (3) 前記アルミニウムフレークのカプセル化材は、前記アルミニウムフレーク100重量部当り約2~約30重量部の量の前記熱可塑性、有機、フィルム形成材である、特許請求の範囲1に記載の粉体ベイント。
- (4) 前記熱可塑性、有機、フィルム形成材は、約30000~約80000の範囲の平均分子量( $\bar{M}_n$ )および約60~110℃の範囲のガラ

40

ス転移温度を有する、特許請求の範囲1に記載の粉体ベイント。

- (5) 前記アルミニウムフレークのカプセル化材は、前記アルミニウムフレーク100重量部当り約10~約70重量部の量の前記熱可塑性、有機、フィルム形成材である、特許請求の範囲1に記載の粉体ベイント。
- (6) 前記コポリマーは、約5~約20重量%のモノエチレン不飽和カルボン酸のグリシジルエステルと、0~約10重量%のヒドロキシアクリル酸塩あるいはメタクリル酸塩と、0~約10重量%の $\alpha$ - $\beta$ オレフィン不飽和アミドと、約60~約95重量%のC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>一価アルコールとアクリル酸あるいはメタクリル酸のエステルとのコポリマーである、特許請求の範囲2に記載の粉体ベイント。
- (7) 前記粉体ベイントはまた流れ制御剤を含有し、前記流れ制御剤は、前記粉体ベイントの約0.05~約4.0重量%を構成しかつ少なくとも1000の平均分子量( $\bar{M}_n$ )を有し、粉体ベイントのベーキング温度において、前記粒子状、有機、フィルム形成材の表面張力より低い表面張力を有するポリマーであり、かつアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびフッ素化脂肪酸のポリエチレンあるいはポリプロピレングリコールエステル、ポリマーシロキサンおよびポリマーハロゲン化シロキサンからなるグループから選択されたポリマーあるいはコポリマーである、特許請求の範囲2に記載の粉体ベイント。
- (8) 前記アルミニウムフレークは、100重量部の前記アルミニウムフレークと約10~約200重量部の前記熱可塑性、有機、フィルム形成材を、約40~約152℃の範囲の沸点を有する揮発性溶剤中に分散させることによつてカプセル化され、前記溶剤は、前記分散体のスプレー乾燥において前記熱可塑性、有機、フィルム形成材と前記アルミニウムフレークから逃げるものであり、かつ前記アルミニウムフレークと前記フィルム形成材の全量より多い量で前記分散体中に存在するようにした、特許請求の範囲2に記載の粉体ベイント。
- (9) 前記100重量部の前記アルミニウムフレークは、約30~約70重量部の前記熱可塑性、

## 41

有機、フィルム形成材と共に前記溶剤中に分散され、前記溶剤は、塩化メチレンおよび約50—約90℃の範囲の沸点を有するアルコール、ケトンおよび炭化水素からなるグループから選択されかつ前記アルミニウムフレークと前記フィルム形成材の総量の少なくとも3倍の量で前記分散体中に存在するようにした、第(8)項に記載の粉体ペイント。

(10) 粒子状、有機、フィルム形成材と、第一の色顔料と、金属粒子とから本質的になる粉体ペイントにおいて、

(a) 前記粒子状、有機、フィルム形成材は、約46—100重量%の $C_1-C_8$ 一価アルコールとアクリル酸あるいはメタクリル酸のエステルと、0—約49重量%の $C_8-C_{12}$ モノビニル炭化水素と、0—約5重量%のアクリル酸あるいはメタクリル酸とのポリマーから

## 42

本質的になる熱可塑性、有機、フィルム形成材から本質的になり、

(b) 前記金属粒子は、(1)ニッケル粉末と、(2)アルミニウムフレーク100重量部当り、 $C_1-C_8$ 一価アルコールとアクリル酸あるいはメタクリル酸のエステル約46—約100重量%、 $C_8-C_{12}$ モノビニル炭化水素0—約49重量%、およびアクリル酸あるいはメタクリル酸0—約5重量%のポリマーから本質的になる熱可塑性、有機、フィルム形成材約2—約200重量部により、前記粉体ペイントと混合される前に個々にカプセル化されたアルミニウムフレークと、の組合せであり、かつ前記ニッケル粉末と前記カプセル化アルミニウムフレークの重量比は約1:4—約5:1である、

ことを特徴とする前記粉体ペイント。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**